

003819572

WPI Acc No: 1983-815817/198346

XRAM Acc No: C83-110668

XRPX Acc No: N83-203510

Amino-phenyl and alphaphenyl stilbene cpds. - used in electrophotography in charge transport medium for high speed and uniform visible spectral absorption

Patent Assignee: RICOH KK (RICO)

Inventor: SASAKI M

Number of Countries: 005 Number of Patents: 017

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 3315437	A	19831110	DE 3347905	A	19830428	198346	B
JP 58189145	A	19831104	JP 8280115	A	19820514	198350	
JP 58190953	A	19831108	JP 8280116	A	19820514	198350	
GB 2121789	A	19840104	GB 8312042	A	19830503	198401	
JP 58198043	A	19831117				198401	
JP 58198425	A	19831118				198401	
FR 2530835	A	19840127	FR 837171	A	19830429	198409	
DE 3347905	A	19850523	DE 3315437	A	19830428	198522	
DE 3315437	C	19870507				198718	
GB 2121789	B	19870513				198719	
US 4859556	A	19890822	US 88230319	A	19880809	198942	
US 4892949	A	19900109	US 88230320	A	19880809	199010	
JP 90024864	B	19900530	JP 8280115	A	19820514	199025	
JP 91039306	B	19910613	JP 8280116	A	19820514	199128	
JP 91059053	B	19910909	JP 8273076	A	19820430	199140	
DE 3347905	C	19920312	DE 3347905	A	19830428	199211	
JP 92073141	B	19921120	JP 8273075	A	19820430	199251	

Priority Applications (No Type Date): JP 8280116 A 19820514; JP 8273075 A 19820430; JP 8273076 A 19820430; JP 8280115 A 19820514

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3315437	A		97		
DE 3347905	C		43		Div ex patent DE 3315437
JP 92073141	B		31	G03G-005/06	Based on patent JP 58190953

Abstract (Basic): DE 3315437 A

Electrophotographic recording material has an electroconductive substrate and a light-sensitive layer contg. stilbene cpd(s). of formula (I) (in which R1 is H or phenyl. R2 is H, alkyl or (substd.) phenyl. A is a gp. of formula (II) or (III) or, if R1 is phenyl, can also be 9-anthryl or (substd.) N-alkylcarbazolyl. R3 is H, alkyl, aljoxy, halogen or -NR4R5; R4 and R5 are alkyl or (substd.) ar(alk)yl or together with the N atom form a ring; m=0-3. n=0 or 1. If R1 is H and n=0, A is a gp. of formula (IIA), in which R6 is H, alkyl, alkoxy or halogen). The aminophenyl- and alpha-phenyl-stilbene cpds. of formula (I) are new (not claimed).

At least one R3 gp. is an -NR4R5 gp. and R4 and/or R5 is (substd.) aryl. The light-sensitive layer also contains sensitising dyestuff(s) (IV) for image prodn. with visible light and a binder, which forms a charge transport medium in conjunction with (I). A charge generating material (V) is dispersed in this medium or forms a separate layer. The light-sensitive layer is 3-50 microns thick and contains 30-70 (wt.)% (I) and 0.5-5.0% (IV) or 10-95% (I) and 0.1-50% (V). If 2 layers are used, one contains 10-95% (V) and is max. 5 microns thick and the other contains 10-95% (I) and is 5-20 microns thick. (V) is an azo pigment with a triphenylamine, fluorenone or distyrylbenzene structure.

The material has high speed and uniform spectral absorption in the visible region. It can be produced easily and relatively cheaply and has excellent durability. It is useful in high speed copiers.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—198043

⑬ Int. Cl.³
G 03 G 5/06

識別記号

厅内整理番号
7124—2H

⑭ 公開 昭和58年(1983)11月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 23 頁)

⑮ 電子写真用感光体

⑯ 特 願 昭57—80116

⑰ 出 願 昭57(1982)5月14日

⑱ 発明者 佐々木正臣

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑲ 出願人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号

⑳ 代理人 弁理士 小松秀岳

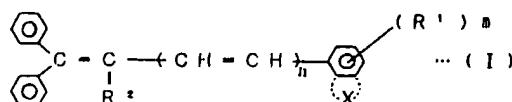
明細書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に下記一般式(I)で表されるα-フェニルスチルベン化合物を少なくとも1つを有効成分として含有する感光剤を有することを特徴とする電子写真用感光体。



(式中、R'は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または置換アミノ基



置換もしくは無置換のアラルキル基または置換もしくは無置換のアリル基を示しR'、R'は環を形成してもよい)]を、R'は水素原子、アルキル基または置換もしくは無

置換のフェニル基を示し、Xはベンゼン環、ナフタレン環またはインドール環を示す。nは0または1の整数、mは0、1、2または3の整数である。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用感光体に関し、詳しくは感光層中に特定のα-フェニルスチルベン化合物を含有させた電子写真用感光体に関する。

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものにセレン、硫化カドミウム、硫化亜鉛などの無機物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、一般に光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によって帯電せしめ、次いで露光し、露光部のみの電荷を選択的に消散せしめ、て静電潜像を得、この潜像部を染料、顔料などの着色材と高分子物質などの結合剤とから構成される検電潜粒子(トナー)で現像し可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。

このような電子写真法において感光体に要求される基本的な特性としては、①暗所で適当な電位に帯電できること、②暗所において電荷の逸散が少ないとこと、③光照射によってすみやかに電荷を消散せしめうことなどがあげられる。

ところで、前記の無機物質はそれのが多くの長所をもっていると同時に、さまざまな欠点をも有しているのが事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記①～③の条件は充分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可操作性がなく、ベルト状に加工することがむずかしく、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取り扱いに注意を要するなどの欠点もある。硝化カドミウムや酸化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩耗性などの機械的な欠点があるためにそのままでは反復して使用することができない。

近年、これらの無機物質の欠点を排除するた

- 3 -

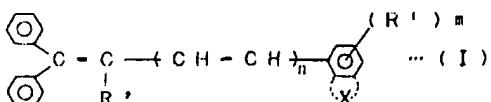
めにいろいろな有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロフルオレン-9-オンとかなる感光体（米国特許第3484237号明細書に記載）、ポリ-N-ビニルカルバゾールをビリリウム塩系色素で増感してなる感光体（特公昭48-25658号公報に記載）、有機顔料を主成分とする感光体（特開昭47-37543号公報に記載）、染料と樹脂とかなる共晶錯体を主成分とする感光体（特開昭47-10735号公報に記載）などである。これらの感光体は優れた特性を有しており実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真法において、感光体に対するいろいろな要求を考慮すると、まだこれらの要求を充分に満足するものが得られていないのが実状である。

だが、これまでに挙げた感光体は、いずれも目的により又は製作方法により違いはあるが、一般的にいって優れた光導電性物質を使用する

- 4 -

ことによって良好な特性が得られるものである。

本発明者は、多くの光導電性物質についての研究、検討を行なった結果、下記一般式(I)



(式中、R'は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または置換アミノ基



置換もしくは無置換のアラルキル基または置換もしくは無置換のアリル基を示し R'、R' は選択しててもよい)] を、R' は水素原子、アルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を示し、X はベンゼン環、ナフタレン環またはインドール環を示す。n は 0 または 1 の整数、m は 0、1、2 または 3 の整数である。)

で表わされるα-フェニルスチルベン化合物が

- 5 -

電子写真用感光体の光導電性物質として有効に働くことを見出した。更にまた、このα-フェニルスチルベン化合物は、後述から明らかのように、いろいろの材料と組合されることによって予期しない効果を有する感光体を作成しうることをも見出した。本発明はこうした知見に基づいて完成されたものである。

しかし、本発明の目的は、先に述べた従来の感光体のもつ種々の欠点を解消し、電子写真法において要求される条件を充分に満足しうる感光体を提供することにある。本発明の他の目的は、製造が容易かつ比較的安価に行なえ、耐久性にも優れた電子写真用感光体を提供することにある。

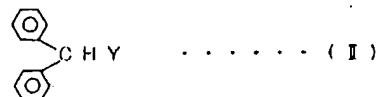
即ち、本発明は導電性支持体上に感光層を設けた電子写真用感光体において、前記感光層中に上記の一般式(I)で表わされるα-フェニルスチルベン化合物が含有されていることを特徴とするものである。

以下に本発明を図付の図面を参照しながらさ

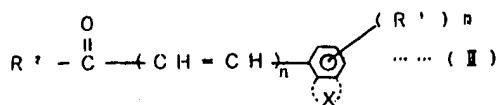
- 6 -

らに詳細に説明する。第1図ないし第3図は本発明に係る感光体の代表的な三例の断面図であり、そこに付された番号で1は導電性支持体、2、2'、2''は感光層、3は電荷発生物質、4は電荷搬送媒体又は電荷搬送層、5は電荷発生層を表わしている。

本発明で用いられる前記一般式(I)で示される α -フェニルスチルベン化合物は、下記一般式(II)



(式中Yは $-\text{P}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 Z^{\ominus} (ここでZはハロゲンイオンを示す)で表わされるトリフェニルホスホニウム基又は $\text{PO}(\text{OR})_2$ (ここでRは低級アルキル基を示す)で表わされるジアルキル亜磷酸基である)で表わされる1,1-ジフェニル誘導体と下記一般式(III)



(式中、R²は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または置換アミノ基



置換もしくは無置換のアラルキル基または置換もしくは無置換のアリル基を示すR³、R⁵は環を形成してもよい]を、R²は水素原子、アルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を示し、Xはベンゼン環、ナフタレン環またはインドール環を示す。 n は0または1の整数、 m は0、1、2または3の整数である。)

で表わされるカルボニル化合物とを反応させることにより得ることができる。

こうして得られる α -フェニルスチルベン化合物の具体例を以下表1に例示する。

- 8 -

化合物 No.	n	R²		表1		
				9	10	H
1	0	H				
2	0	H				
3	0	H				
4	0	H				
5	0	H				
6	0	H				
7	0	H				
8	0	H				

9	0	H	
10	0	H	
11	0	H	
12	1	H	
13	1	H	
14	1	H	
15	1	H	
16	1	H	
17	0	H	
18	0	H	

- 9 -

特開昭58-198043 (4)

19	0	H		27	0	-	
20	0	H		28	0	-	
21	0	H		29	0	H	
22	0	H		30	0	H	
23	0	H		31	0	H	
24	0	H		32	0	H	
25	0	H		33	0	-CH3	
26	0	-		34	0	-CH3	
				35	0	H	
				36	0	H	

- 1 1 -

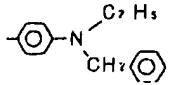
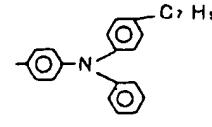
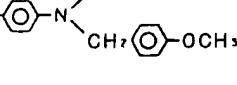
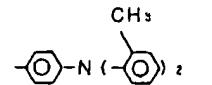
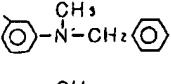
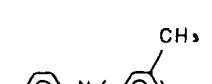
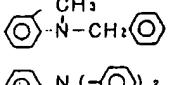
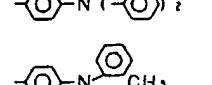
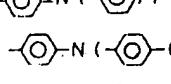
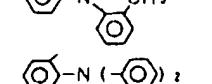
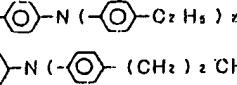
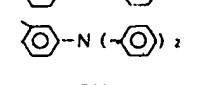
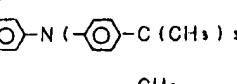
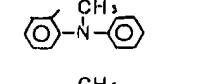
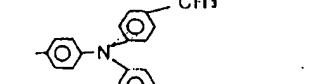
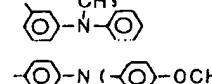
- 1 2 -

37	0	H		45	0	H	
38	0	H		46	0	H	
39	0	H		47	0	H	
40	0	H		48	0	H	
41	0	H		49	0	H	
42	0	H		50	0	H	
43	0	H		51	0	H	
44	0	H		52	0	H	
				53	0	H	

- 1 3 -

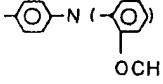
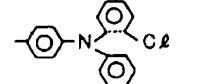
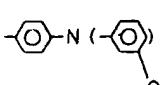
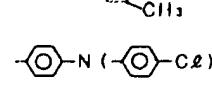
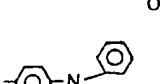
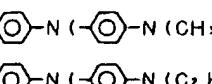
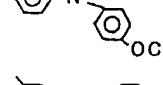
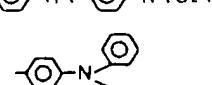
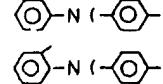
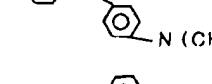
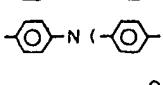
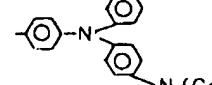
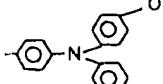
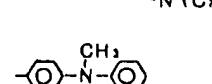
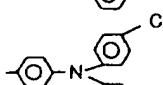
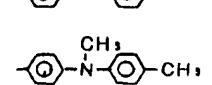
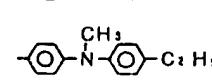
- 1 4 -

特開昭58-198043(5)

54	0	H		64	0	H	
55	0	H		65	0	H	
56	0	H		66	0	H	
57	0	H		67	0	H	
58	0	H		68	0	H	
59	0	H		69	0	H	
60	0	H		70	0	H	
61	0	H		71	0	H	
62	0	H		72	0	H	
63	0	H					

- 15 -

- 16 -

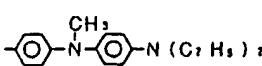
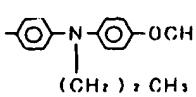
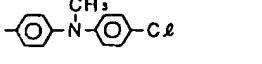
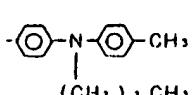
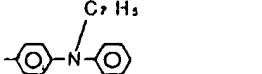
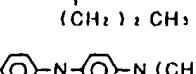
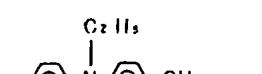
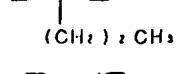
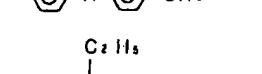
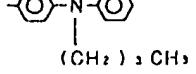
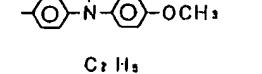
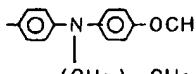
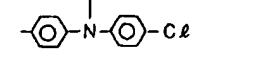
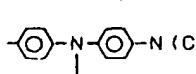
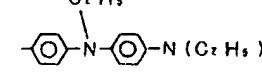
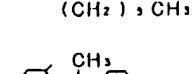
73	0	H		81	0	H	
74	0	H		82	0	H	
75	0	H		83	0	H	
76	0	H		84	0	H	
77	0	H		85	0	H	
78	0	H		86	0	H	
79	0	H		87	0	H	
80	0	H		88	0	H	
				89	0	H	

- 17 -

--243--

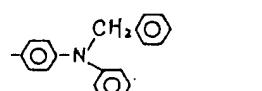
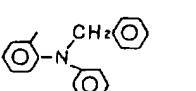
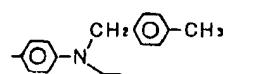
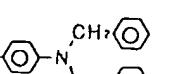
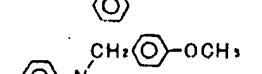
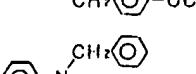
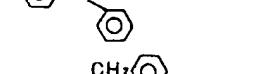
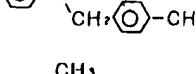
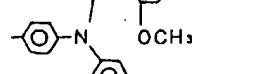
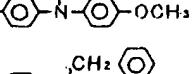
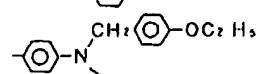
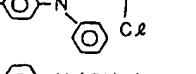
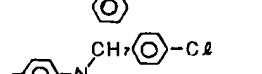
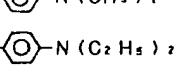
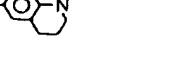
- 18 -

特開昭58-198043 (6)

90	0	H		98	0	H	
91	0	H		99	0	H	
92	0	H		100	0	H	
93	0	H		101	0	H	
94	0	H		102	0	H	
95	0	H		103	0	H	
96	0	H		104	0	H	
97	0	H		105	0	H	

- 19 -

- 20 -

106	0	H		113	0	H	
107	0	H		114	0	H	
108	0	H		115	0	H	
109	0	H		116	0	H	
110	0	H		117	0	H	
111	0	H		118	0	H	
112	0	H		119	0	H	
				120	0	H	
				121	0	H	

- 21 -

- 22 -

本発明感光体は、上記のような α -フェニルスチルベン化合物の1種又は2種以上を感光層2(2'又は2")に含有させたものであるが、これら α -フェニルスチルベン化合物の応用の仕方によって第1図、第2図あるいは第3図に示したごとくに用いることができる。

第1図における感光体は導電性支持体1上に α -フェニルスチルベン化合物、増感染料および結合剤(接着樹脂)よりなる感光層2が設けられたものである。ここで α -フェニルスチルベン化合物は光導電性物質として作用し光減衰に必要な電荷担体の生成および移動は α -フェニルスチルベン化合物を介して行なわれる。しかしながら、 α -フェニルスチルベン化合物は光の可視領域においてほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のために可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増感する必要がある。

第2図における感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質3を α -フェニルスチルベン化

- 23 -

して動くのがその特徴である。

第3図における感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層5と、 α -フェニルスチルベン化合物を含有する電荷搬送層4との積層からなる感光層2"が設けられたものである。この感光体では、電荷搬送層4を透過した光が電荷発生層5に到達し、その領域で電荷担体の発生が起こり、一方、電荷搬送層4は電荷担体の注入を受け、その搬送を行なうもので、光減衰に必要な電荷担体の発生は、電荷発生物質3で行なわれ、また電荷担体の搬送は、電荷搬送層4(主として α -フェニルスチルベン化合物が動く)で行なわれる。こうした機構は第2図に示した感光体においてした説明と同様である。

実際に本発明感光体を作成するには、第1図に示した感光体であれば、結合剤を溶かした溶液に α -フェニルスチルベン化合物の1種又は2種以上を溶解し、更にこれに増感染料を加えた液をつくり、これを導電性支持体1上に塗布

- 25 -

合物と結合剤とからなる電荷搬送媒体4の中に分散せしめた感光層2"が設けられたものである。ここでの α -フェニルスチルベン化合物は結合剤(又は粘合剤及び可塑剤)とともに電荷搬送媒体を形成し、一方、電荷発生物質3(顔料又は有機顔料のような電荷発生物質)が電荷担体を発生する。この場合、電荷搬送媒体4は主として電荷発生物質3が発生する電荷担体を受入れ、これを搬送する作用を担当している。そして、この感光体にあっては電荷発生物質と α -フェニルスチルベン化合物とが互いに、主として可視領域において吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは電荷発生物質3に電荷担体を効率よく発生させるためには電荷発生物質表面まで、光を透過させる必要があるからである。一般式(I)で表わされる α -フェニルスチルベン化合物は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷発生物質3と組合せた場合、特に有効に電荷搬送物質と

- 24 -

し乾燥して感光層2を形成すればよい。

感光層2の厚さは3~50μm、好ましくは5~20μmが適当である。感光層2に占める α -フェニルスチルベン化合物の量は、30~70重量%好ましくは約50重量%であり、また、感光層2に占める増感染料の量は0.1~5重量%好ましくは0.5~3重量%である。増感染料としては、ブリリアントグリーン、ピクトリアブルーB、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレット6Bのようなトリアリールメタン染料、ローダミンB、ローダミンBG、ローダミンGエキストラ、エオシンS、エリトロシン、ローズベンガル、フルオレセインのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアシン染料、シアニンのようなシアニン染料、2,6-ジフェニリー-4-(N,N-ジメチルアミノフェニル)チアビリリウムバークロレート、ベンゾピリリウム塩(特公昭48-25658号公報に記載)などのピリリウム染料などが挙げられる。なお、これらの増感染料は单独で

- 26 -

用いられても2種以上が併用されてもよい。

また、第2図に示した感光体を作製するには、1種又は2種以上のα-フェニルスチルベン化合物と結合剤とを溶解した溶液に電荷発生物質3の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体1上に塗布の乾燥して感光層2'を形成すればよい。

感光層2'の厚さは3~50μm、好ましくは5~20μmが適当である。感光層2'に占めるα-フェニルスチルベン化合物の量は10~95重量%、好ましくは30~90重量%であり、また、感光層2'に占める電荷発生物質3の量は0.1~50重量%好ましくは1~20重量%である。電荷発生物質3としては、例えばセレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレンα-シリコンなどの無機顔料、有機顔料としては例えばシーアイピグメントブルー25(カラーインデックスC.I.21160)、シーアイピグメントレッド41(C.I.21200)、シーアイアッシュドレッド52(C.I.45100)、シーアイベ

- 27 -

ーションレッド3(C.I.45210)、カルバゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭53-95033号公報に記載)、ジスチリルベンゼン骨核を有するアゾ顔料(特開昭53-133445号公報に記載)、トリフェニルアミン骨核を有するアゾ顔料(特開昭53-132347号公報に記載)、ジベンゾチオフェン骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-21728号公報に記載)、オキリジアゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-12742号公報に記載)、フルオレノン骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-22834号公報に記載)、ビススチルベン骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-17733号公報に記載)、ジスチリルオキサジアゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-2129号公報に記載)ジスチリルカルバゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-14967号公報に記載)などのアゾ顔料、例えばシーアイピグメントブルー16(C.I.74100)などのフタロシアニン系顔料、例えばシーアイパットブラウン5(C.I.73410)、シーアイパットダイ(C.I.73030)などのインジゴ系

- 28 -

顔料、アルゴスカーレットB(バイエル社製)、インダスレンスカーレットR(バイエル社製)などのペリレン系顔料などが挙げられる。なお、これらの電荷発生物質は単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

更に第3図に示した感光体を作製するには、導電性支持体1上に電荷発生物質を真空蒸着するか或いは、電荷発生物質の微粒子3を必要によって結合剤を溶解した適当な溶媒中に分散した分散液を塗布し乾燥するかして、更に必要であればバフ研磨などの方法によって表面仕上げ、膜厚調整などを行なって電荷発生層5を形成し、この上に1種又は2種以上のα-フェニルスチルベン化合物と結合剤とを溶解した溶液を塗布し乾燥して電荷搬送層4を形成すればよい。なお、ここで電荷発生層5の形成に用いられる電荷発生物質は前記の感光層2'の説明においていたのと同じものである。

電荷発生層5の厚さは5μm以下好ましくは2μm以下であり、電荷搬送層4の厚さは3~

50μm好ましくは5~20μmが適当である。電荷発生層5が電荷発生物質の微粒子3を結合剤中に分散させたタイプのものにあっては、電荷発生物質の微粒子3の電荷発生層5に占める割合は10~95重量%、好ましくは50~90重量%程度である。また、電荷搬送層4に占めるα-フェニルスチルベン化合物の量は、10~95重量%好ましくは30~90重量%である。

なお、これらいずれの感光体製造においては導電性支持体1に、アルミニウムなどの金属板又は金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは、導電処理を施した紙などが用いられる。また、結合剤としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネートなどの結合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-*N*-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、絶縁性でかつ接着性のある樹脂はすべて使用できる。必要により可塑剤が結

- 29 -

- 30 -

合剂に加えられるが、そうした可塑剤としてはハロゲン化パラソイン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタリン、ジブチルタルレートなどが例示できる。

更に、以上のようにして切られる感光体には、導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層又はバリヤ層を設けることができる。これらの間に用いられる材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウムなどがあり、また膜厚は1μm以下が好ましい。

本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光面に帯電、露光を施した後、現像を行ない、必要によって、紙などへ転写を行なう。本発明の感光体は感度が高く、また可換性に富むなどの優れた利点を有している。

以下に実施例を示す。下記実施例において部はすべて重量部である。

実施例 1

1,1-シフェニルメチルホスホニウムプロマイド 5.09g (0.01モル) と、4-N、N-ジフ

- 3 1 -

ム蒸着したポリエステルベースよりなる導電性支持体のアルミニウム面上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ約1μmの電荷発生層を形成した。一方、電荷搬送物質としてα-フェニル-4'-N、N-ジフェニルアミノスチルベン化合物2部、ポリカーボネート樹脂（パンライトK1300、（株）帝人製）2部およびテトラヒドロフラン16部を混合溶解して溶液とした後、これを前記電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、80°Cで2分間ついで105°Cで5分間乾燥して厚さ約20μmの電荷搬送層を形成せしめて感光体No. 1を作成した。

実施例 2～27

電荷発生物質および電荷搬送物質（α-フェニルスチルベン化合物）を表2に示したものに代えた以外は実施例1とまったく同様にして感光体No. 2～27を作成した。

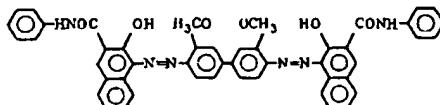
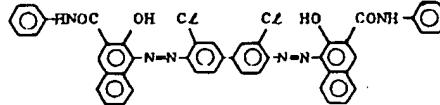
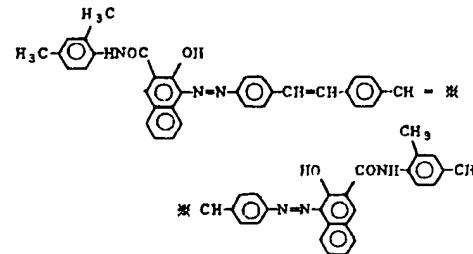
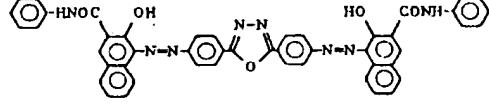
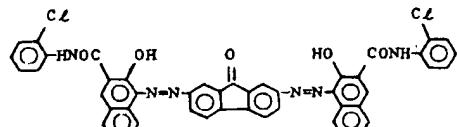
エニルアミノベンズアルデヒド 2.74g (0.01モル) にN、N-ジメチルホルムアミド20mlを加え、これにナトリウムメチラートの28%メタノール溶液 2.80gを22～28°Cで30分を要して滴下した。滴下後室温で6時間かきませを行なった後、50mlの水で希釈した。生成物をトルエンで抽出した後、有機層を水洗、乾燥後トルエンを除去し、少量のエタノールを加えて結晶化した。結晶を濾取、乾燥後、微量のヨウ素と共にn-ヘキサン-トルエンの混合溶媒から再結晶して淡黄色針状結晶（融点94.0～95.0°C）のα-フェニル-4'-N、N-ジフェニルアミノスチルベン（表1の化合物No. 58）5.79g（收率65%）を得た。

電荷発生物質としてダイアンブルー（シアアイピグメントブルー25、C.I. 21180）76部、ポリエステル樹脂（バイロン200、（株）東洋紡織製）の2%テトラヒドロフラン溶液1260部およびテトラヒドロフラン3700部をポールミル中で粉碎混合し、得られた分散液をアルミニウ

- 3 2 -

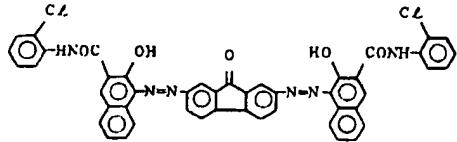
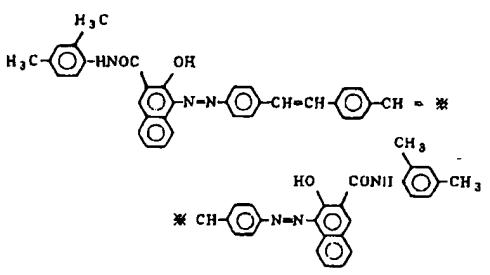
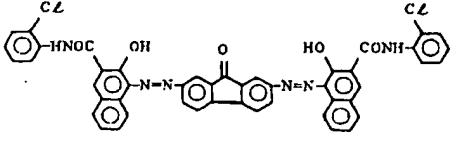
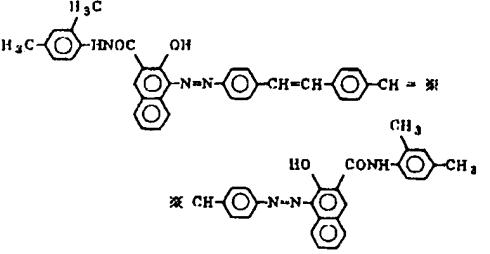
- 3 3 -

表 - 2

感光体 A	電荷發生物質	電荷搬送物質 (化合物A)
1		5 8
2		5 8
3		5 8
4		5 8
5		5 8

感光体 No.	電荷発生物質	電荷搬送物質 (化合物No.)
6		5 8
7	β 型 銅フタロシアニン	5 8
8		2 1
9		2 1
10		2 1

感光体 No	電荷發生物質	電荷搬送物質 (化合物名)
1 1		2 1
1 2		1 1 9
1 3		1 1 9
1 4		1 3

感光体 No	電荷帶生物質	電荷搬送物質 (化合物名)
15		1-3
16		4-1
17		4-1
18		3-5

感光体 No.	電荷發生物質	電荷搬送物質 (化合物No.)
19		3 5
20		5 9
21		5 9
22		2 0

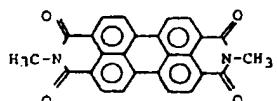
感光体 A	電荷發生物質	電荷搬送物質 (化合物B)
2 3		2 0
2 4		1 8
2 5		1 8
2 6		1 6
2 7		1 6

実施例 28

厚さ約300μmのアルミニウム板上に、セレンを厚さ約1μmに真空蒸着して電荷発生層を形成せしめた。次いでNo. 58のα-フェニルスチルベン化合物2部、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアドヒーシブ49000)3部およびテトラヒドロフラン45部を混合、溶解して電荷搬送層形成液をつくり、これを上記の電荷発生層(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ約10μmの電荷搬送層を形成せしめて、本発明の感光体No. 28を得た。

実施例 29

セレンの代りにベリレン系顔料



を用いて電荷発生層(但し、厚さは約0.3μm)を形成し、またα-フェニルスチルベン化合物をNo. 58の代りにNo. 21のものを用いた以

- 4 0 -

外は実施例28とまったく同様にして感光体No. 29を作成した。

実施例 30

ダイアンプルー(実施例1で用いたものと同じ)1部にテトラヒドロフラン158部を加えた混合物をポールミル中で粉碎、混合した後、これにNo. 58のα-フェニルスチルベン化合物12部、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアドヒーシブ49000)18部を加えて、さらに混合して得た感光層形成液を、アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100°Cで30分間乾燥して厚さ約16μmの感光層を形成せしめて、本発明の感光体No. 30を作成した。

かくしてつくられた感光体No. 1~30について、市販の静電複写紙試験装置(KK川口機製作所製SP-428型)を用いて-6KV又は+6KVのコロナ放電を20秒間行なって帶電せしめた後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位V_{D0}(ボルト)を測定し、ついでタンクス

- 4 1 -

テンランプ光を感光体表面の照度が20ルックスになるよう照射してその表面電位がV_{D0}の1/2になるまでの時間(秒)を求め、露光量E_{1/2}(ルックス・秒)を算出した。その結果を表3に示す。

また、以上の各感光体を市販の電子写真複写機を用いて停電せしめた後、原図を介して光照射を行なって静電潜像を形成せしめ、乾式現像剤を用いて現像し、得られた画像(トナー画像)を普通紙上に静電転写し、定着したところ、鮮明な転写画像が得られた。現像剤として湿式現像剤を用いた場合も同様に鮮明な転写画像が得られた。

表3

感光体 No.	V _{D0} (ボルト)	E _{1/2} (ルックス・秒)
1	- 1 1 2 0	3. 0
2	- 9 9 0	2. 5
3	- 1 1 7 0	1. 3
4	- 1 2 9 0	4. 1

- 4 2 -

5	- 1 0 9 0	0. 9
6	- 9 8 0	1. 2
7	- 8 2 0	2. 7
8	- 1 2 0 0	3. 4
9	- 1 1 0 0	2. 4
10	- 1 0 7 0	2. 2
11	- 8 9 0	1. 5
12	- 1 3 5 0	1. 3
13	- 1 0 6 0	1. 1
14	- 9 8 0	1. 4
15	- 6 0 0	1. 0
16	- 1 2 1 0	2. 1
17	- 1 0 7 0	1. 4
18	- 1 2 8 0	1. 3
19	- 1 1 7 0	1. 1
20	- 1 2 8 0	1. 2
21	- 1 1 3 0	0. 8
22	- 1 3 1 0	2. 4
23	- 1 0 4 0	4. 5
24	- 1 2 5 0	3. 1

- 4 3 -

25	- 1 0 0 0	2 . 9
26	- 1 3 0 0	1 . 5
27	- 1 1 4 0	2 . 6
28	- 1 1 2 0	2 . 8
29	- 1 3 0 0	4 . 8
30	+ 1 2 2 0	4 . 7

第1図



4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図は本発明にかかる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

1 …導電性支持体

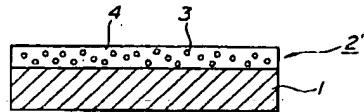
2 , 2' , 2'' …感光層

3 …電荷発生物質

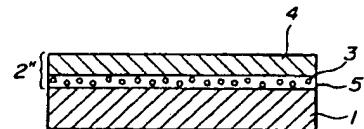
4 …電荷搬送媒体又は電荷搬送層

5 …電荷発生層

第2図



第3図



特許出願人 株式会社 リコー

代理人弁理士 小松 秀岳

- 44 -

手 続 补 正 書

昭和57年5月26日

特許庁長官 島田春樹 殿

1. 事件の表示

57-080716
5月14日付特許願2
昭和57年

2. 発明の名称 電子写真用感光体

3. 补正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

氏名(名称) (674) 株式会社 リコー

4. 代理人 〒107 (電話586-8854)

住所 東京都港区赤坂4丁目13番5号
赤坂オフィスハイツ
氏名 (7899) 弁理士 小松秀岳

5. 补正命令の日付 自発

6. 补正により増加する発明の数

7. 补正の対象

明細書中、特許請求の範囲並びに発明の詳細を説明の欄

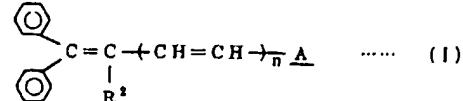
8. 补正の内容 別紙のとおり

(別紙)

1. 明細書第1頁第4行ないし第2頁第4行の特許請求の範囲を下記のとおり訂正する。

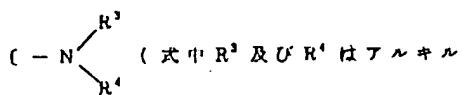
「2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に下記一般式(1)で表わされるオーフェニルスチルベン化合物を少なくとも1つを有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

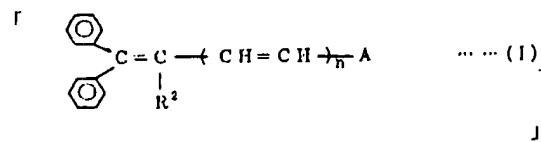


(式中、Aは 、)

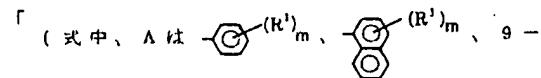
9-アントリル基、または置換または無置換のN-アルキルカルバゾリル基を示し、 R^1 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または置換アミノ基



2. 同頁第 4 行の一般式を下記のとおり訂正する。



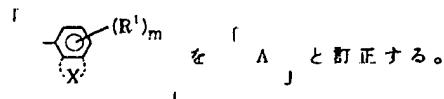
3. 同頁第 5 行の「(式中、R¹ は……)」を下記のとおり訂正する。



(2)

8. 同頁下より第 8 行ないし第 7 行の「……示し、X は……インドール環を示す。」を「……を示す。」と訂正する。

9. 第 9 頁表 I の欄外見出し中



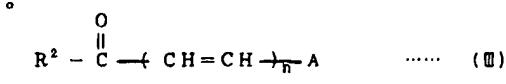
10. 第 26 頁下より第 5 行の「ジフェニリ」を「ジフェニル」と訂正する。

11. 第 32 頁第 9 行ないし第 10 行の「微量のヨウ素と共に」を削除する。

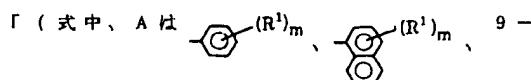
12. 第 33 頁第 6 行の「化合物」を削除する。

アントリル基、または置換または無置換の N-アルキルカルバゾリル基を示し、R¹ は……」

4. 同頁下より第 7 行の「還」を「環」と訂正する。
5. 同頁下より第 5 行ないし第 4 行の「…示し、X は……インドール環を示す。」を「…示す。」と訂正する。
6. 第 8 頁第 1 行の一般式を下記のとおり訂正する。



7. 同頁第 2 行の「(式中、R¹ は……)」を下記のとおり訂正する。



アントリル基、または置換または無置換の N-アルキルカルバゾリル基を示し、R¹ は……」

(3)

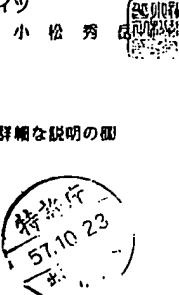
手続補正書

昭和 57 年 10 月 22 日

特許庁長官 若杉和夫 殿



1. 事件の表示 特願昭 57-80116 号
2. 発明の名称 電子写真用感光体
3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人
住所 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
名称 (674) 株式会社リコー
4. 代理人 〒 107 (電話 586-8854)
住所 東京都港区赤坂 4 丁目 13 番 5 号
赤坂オフィスハイツ
氏名 (7899) 弁理士 小松秀雄



5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象 明細書中、発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 別紙の通り。

(別紙)

1. 明細書第8頁下から2行と3行との間に下記の文を挿入する。

「上記R³及びR⁴における置換基としては低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、低級ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、及びそのエステル、ニトロ基、アセチル基、またはシアノ基などがあげられる。次に製造例を示す。

製造例1

1. 1-ジフェニルメチルホスホニウムプロマイド 5.09g (0.01モル) と、4-N,N-ジフェニルアミノベンズアルデヒド 2.74g (0.01モル) に、N,N-ジメチルホルムアミド20mlを加え、これにナトリウムメチラートの28%メタノール溶液2.80gを22~28°Cで30分を要して滴下した。滴下後空温で6時間かきませを行なった後、50mlの水で希釈した。生成物をトルエンで抽出した後、有機層を水洗、乾燥後トルエンを除去し、少

- 1 -

-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベン（融点94.0~95.0°C）を得た。

2. 明細書第22頁の次に、下記の化合物No. 122~132を追加する。

No.	n	R ²	A
122	0	H	
123	0	H	
124	0	H	

- 3 -

器のエタノールを加えて結晶化した。結晶を絞取、乾燥後、n-ヘキサン-トルエンの混合溶媒から再結晶して淡黄色針状結晶（融点94.0~95.0°C）のα-フェニル-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベン 5.79g（収率65%）を得た。

製造例2

1. 1-ジフェニルメチルホスホン酸ジエチル 6.50g (0.021モル) と4-N,N-ジフェニルアミノベンズアルデヒド 5.84g (0.021モル) をN,N-ジメチルホルムアミド40mlに溶解し、これにカリウム-t-ブトキサイド 2.83g (0.025モル) を21~33°Cにて20分を要して添加した。添加後室温で4時間かきませを行なった後、反応混合物を80mlの氷水に注ぎ生成した沈澱物を絞取、水洗、乾燥し 8.20g（収率90.6%）の粗製品を得た。トルエン-エタノールの混合溶媒から再結晶後、得られた淡黄色針状結晶を絞取し、メタノールで洗浄した後、乾燥してα-フェニル

- 2 -

No.	n	R ²	A
125	0	H	
126	0	H	
127	0	H	
128	0	H	

- 4 -

化合物 N	R	A
N o .		
129	O H	
130	O H	
131	O H	
132	O H	

- 5 -

- 6 -

手続補正書

(別紙)

昭和58年1月11日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示 特願昭57-80116号

2. 発明の名称 電子写真用感光体

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
名称 (674) 株式会社リコー4. 代理人 〒107(電話586-8854)
住所 東京都港区赤坂4丁目13番5号
氏名 赤坂オフィスハイツ

氏名 (7899) 弁理士 小松秀岳

5. 補正命令の日付 (自発)

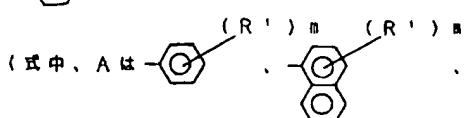
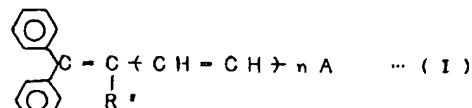
6. 補正の対象 明細書中、特許請求の範囲並びに発明の詳細な説明の間

7. 補正の内容 別紙の通り。

1. 昭和57年5月26日提出の手続補正書別紙、第1頁乃至第2頁記載の特許請求の範囲を下記のとおり訂正する。

「2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に下記一般式(I)で表されるα-フェニルスチルベン化合物を少なくとも1つを有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。



9-はアントリル基、または置換または無置換のN-アルキルカルバゾリル基を示し、R'は水素原子、アルキル基、アルコキシ

手続補正書

昭和58年2月24日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示 特願昭57-80116号
2. 発明の名称 電子写真用感光体
3. 補正をする者 特許出願人
事件との関係 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
住所 (674) 株式会社リコー
名称
4. 代理人 〒107(電話586-8854)
東京都港区赤坂4丁目13番3号
赤坂オフィスハイツ
氏名 (7899) 弁理士 小松秀岳
5. 補正命令の日付 (自発)
6. 補正の対象 明細書(昭和58年1月11日提出の手続補正書も含む)中、特許請求の範囲並びに発明の詳細な説明の欄
7. 補正の内容 別紙の通り。



以上

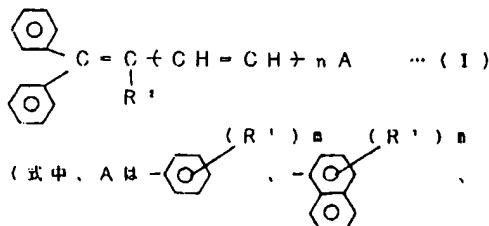
- 2 -

(別紙)

1. 昭和58年1月11日提出の手続補正書別紙、第1頁乃至第2頁記載の特許請求の範囲を下記のとおり訂正する。

「2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に下記一般式(I)で表されるα-フェニルスチルベン化合物を少なくとも1つを有効成分として含有する感光剤を有することを特徴とする電子写真用感光体。



N-アントリル基、または置換または無置換のN-アルキルカルバゾリル基を示し、R'は水素原子、アルキル基、アルコキシ

基、ハロゲン原子または置換アミノ基

1. $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ [-\text{N}-\text{R}']_n \end{array}$ (式中R'及びR'はアルキルまたは置換もしくは無置換のアリール基を示しR'、R'は環を形成してもよい)を示し、nが2以上の場合は同一の基でも異なる基でもよい。R'は水素原子、アルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を示す。nは0または1の整数、nは0、1、2または3の整数である。)
2. 明細書第5頁下から第7行の「R'は環を形成してもよい」]を、「R'は環を形成してもよい」]を示し、nが2以上の場合は同一の基でも異なる基でもよい。」と訂正する。

以上

- 1 -

- 2 -

手続補正書

昭和58年4月20日

特許庁長官 若杉和夫 職

1. 事件の表示 特願昭57-60116号

2. 発明の名称 電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (674) 株式会社リコー

4. 代理人 〒107 (電話586-8854)

住所 東京都港区赤坂4丁目13番5号

赤坂オフィスハイツ

氏 名 (7899) 弁理士 小松秀尚

5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象

明細書(昭和57年10月22日提出の手続補正書も含む)中、発明の詳細な説明の欄。

7. 補正の内容 別紙の通り。

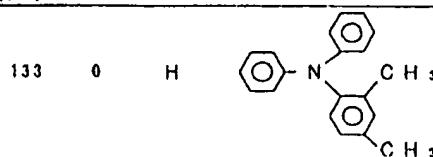


(別紙)

(1) 昭和57年10月22日付手続補正書第5頁の末尾の化合物No.132の次に下記化合物No.133を追加する。

化合物 n R A

No.



(2) 明細書第33頁の下より5行の「実施例2~27」を「実施例2~39」に、また下2行の「感光体No.2~27」を「感光体No.2~39」と訂正する。

(3) 明細書第33頁の表の末尾に、次の感光体No.28~39を追加する。

- 1 -

感光体No.	電荷発生物質	電荷搬送物質化合物No.
28		72
29		72
30		75
31		75
32		63

- 2 -

感光体No.	電荷発生物質	電荷搬送物質化合物No.
33		63
34		122
35		122
36		123
37		123

- 3 -

感光体 No.	電荷発生物質	電荷搬送物質 化合物No.
38		133
39		133

(4) 明細書第40頁乃至第41頁の「実施例28」「実施例29」「実施例30」をそれぞれ「実施例40」「実施例41」「実施例42」と訂正する。

(5) 明細書第44頁表3の感光体No.27の次に下記No.28乃至39の感光体を追加すると共に、感光体No.28、29、30をそれぞれ40、41、42に訂正する。

感光体 No.	VDD	E 1/2
	(ボルト)	(ルックス・秒)
28	- 350	0.7
29	- 600	0.6
30	- 540	1.3
31	- 980	0.9
32	- 990	1.2
33	- 1100	1.0
34	- 1300	1.4
35	- 1210	1.5
36	- 850	1.3
37	- 1400	4.4
38	- 680	1.2
39	- 1100	1.0

THIS PAGE BLANK (USPTO)